Aula

6

TEORIAS DE LIGAÇÃO APLICADA A COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO (PARTE I)

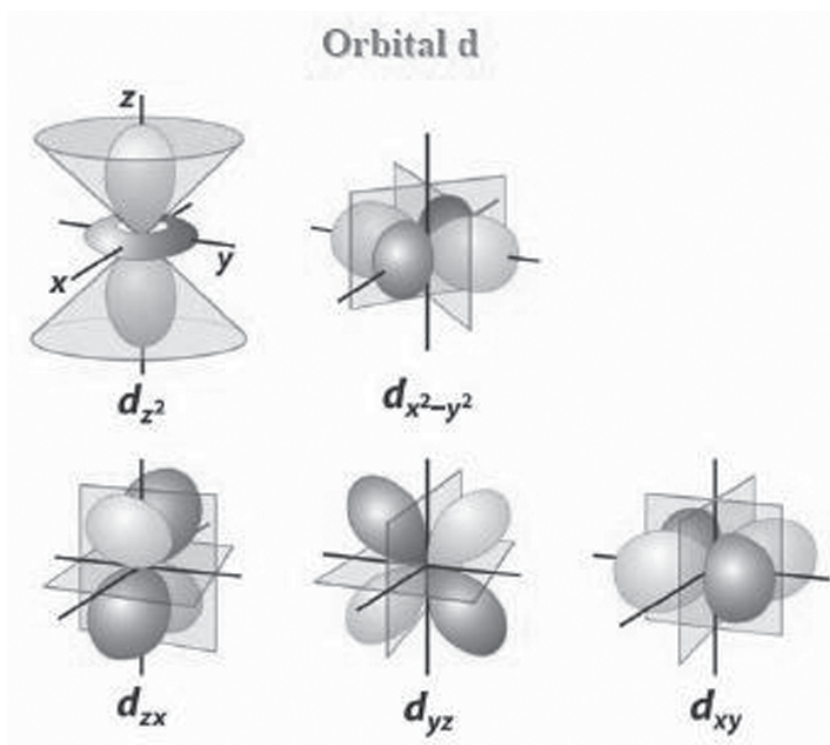
META

Apresentar algumas teorias de ligação aplicadas a compostos de coordenação.

OBJETIVOS

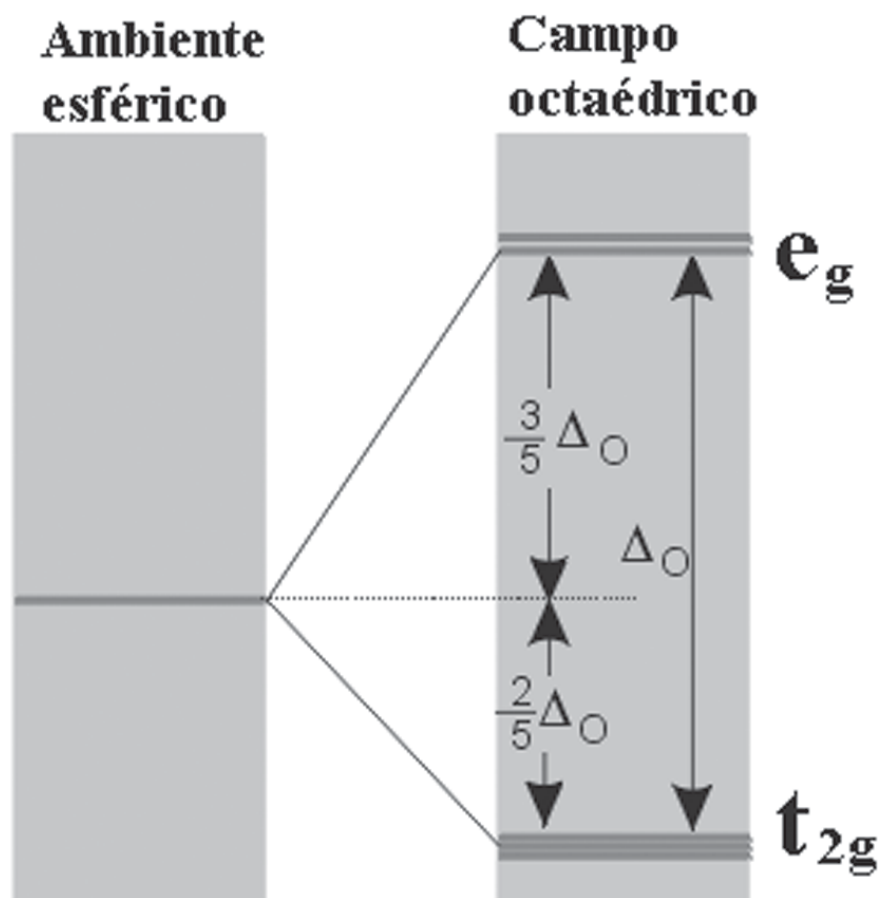
Ao final desta aula, o aluno deverá:
entender sobre as teorias de ligação de valência e teoria do campo cristalino;
correlacionar muitas propriedades observadas em compostos de coordenação.

PRÉ-REQUISITO

Entender os fundamentos da química de coordenação.
Compreender a teoria da ligação de valência.

Orbitais d (Fonte: Shriver, 2003).

INTRODUÇÃO

Nesta aula estudaremos algumas teorias propostas para explicar as ligações e propriedades nos compostos de coordenação. Essas atuais teorias conseguiram trazer alguns esclarecimentos aos questionamentos iniciais feitos por S. M. Jorgensen, Alfred Werner e seus contemporâneos sobre as ligações nos compostos de coordenação. Tanto Jorgensen quanto Werner não conseguiam compreender como seria possível compostos estáveis, como por exemplo, o $CoCl_3$, se combinar com moléculas também estáveis como o NH_3, os quais tinham as valências de todos os átomos satisfeitas, para formar compostos como o $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ também estável.

Os fundamentos básicos das ligações químicas são os mesmos em uma grande variedade de compostos inorgânicos e orgânicos, ou seja, para que sejam estabelecidas ligações é necessário que ocorra interações entre as espécies envolvidas, gerando espécies mais estáveis (ou menos energéticas) do que as espécies separadas. Estes fundamentos também são observados nos compostos de coordenação. Porém, existem algumas peculiaridades nas ligações destes compostos que requer uma discussão mais apropriada.

Energias dos orbitais d em campo octaédrico (Fonte: Shriver, 2003).

O conceito de valências secundárias da teoria de coordenação de Werner explica satisfatoriamente a existência de compostos de coordenação como o $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Também são encontradas explicações nesta teoria sobre as propriedades gerais e a estequiometria destes compostos. È importante destacar que a teoria de Werner continua sendo a verdadeira base da química dos compostos de coordenação, pois seus trabalhos precederam em uns vinte anos a nossa concepção eletrônica atual do átomo. Esta teoria não consegue descrever a natureza das valências secundárias em termos modernos, a qual é denominada atualmente de união coordenada ou ligação de coordenação.

Os estudos e Werner e seus contemporâneos, seguidos pelas idéias de Lewis e Sidgwick sobre a união por um par de elétrons levaram a idéias de que os ligantes são grupos que de alguma maneira podem doar pares de elétrons a íons metálicos e outros aceptores, dando origem a assim chamada ligação coordenada. Esta forma de encarar a união química nos complexos foi ampliada por Pauling que desenvolveu a teoria de ligação de valência para explicar as ligações metal-ligante. Esta teoria teve grande popularidade e foi a única empregada pelos químicos entre 1930 e 1940, mas na década de 50 foi gradualmente substituída pela teoria do campo ligante. Esta teoria foi desenvolvida por Van Vleck e seus contemporâneos. Esta teoria evoluiu a partir de uma teoria puramente eletrostática, a teoria do campo cristalino, apresentada em meados de 1929 por H. Bethe.

Para descrever a natureza da ligação nos compostos de coordenação são propostas as seguintes teorias: teoria da ligação de valência (TLV), teoria do campo cristalino (TCC), teoria do orbital molecular (TOM) e teoria do campo ligante (TCL). Cada uma destas teorias contribui para esclarecer determinados aspectos relativos aos compostos de coordenação.

TEORIA DA LIGAÇÃO POR UM PAR DE ELÉTRONS

G. N. Lewis postulou em 1916 que uma ligação química entre dois átomos A e B pode ser produzida se ocorrer a compartilhamento de um par de elétrons. Geralmente, cada átomo contribui para a ligação com um elétron. Este tipo de ligação por um par de elétrons se chama ligação covalente. Na Figura 1a pode ser visualizada a estrutura de Lewis para o NH_3. Como pode ser visualizado no diagrama de Lewis, um dos pares de elétrons do nitrogênio não está compartilhado com nenhum hidrogênio. Isto permite que a molécula de amônia reaja compartilhando este par de elétrons livres com um outro átomo ou íon. O resultado neste caso é uma ligação covalente, chamada de ligação covalente coordenada.

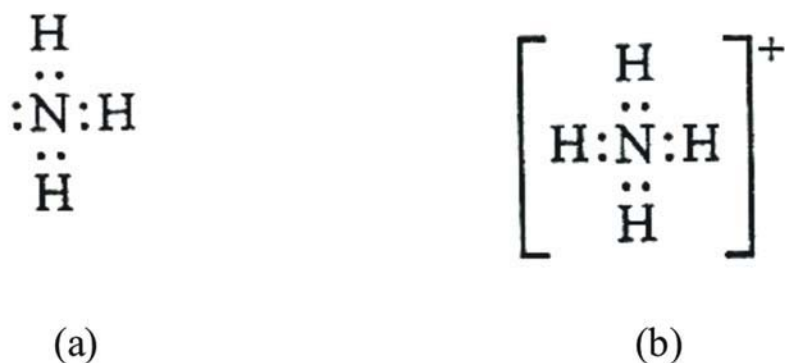



Figura 1. Estrutura de Lewis para o (a) NH_3 e (b) NH_4^+.

A reação da amônia com ácidos para produzir sais de amônio (Figura 1b) mostra a formação de uma ligação covalente coordenada. As quatro ligações N-H do NH_4^+ são equivalentes. A amônia pode compartilhar também seu par de elétrons livres com outras substâncias como um íon metálico como mostrado na Figura 2.

$$Ag^+ + :NH_3 \rightarrow [Ag:NH_3]^+$$

(a)

$$Cu^{2+} + 4:NH_3 \rightarrow [H_3N:Cu:NH_3(NH_3)_2]^{2+}$$

(b)

$$Ni^{2+} + 6:NH_3 \rightarrow [Ni(:NH_3)_6]^{2+}$$

(c)

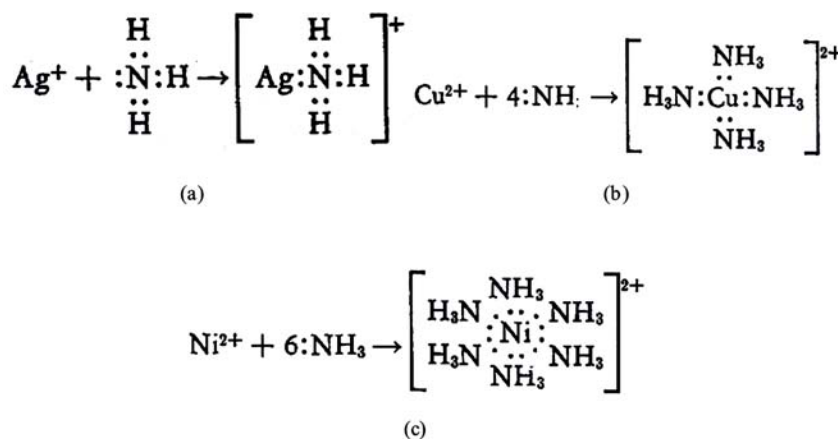
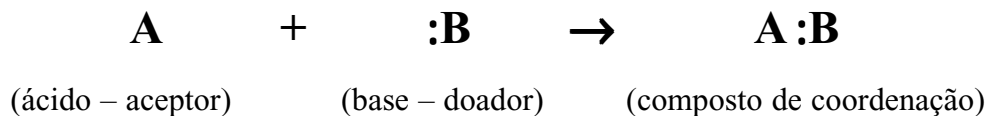



Figura 2. Exemplos de reações do tipo ácido-base de Lewis.

Estas reações se denominam reações ácido-base de Lewis. A teoria de ácidos e bases de Lewis define um ácido como uma substância capaz de aceitar um par de elétrons e uma base como uma substância capaz de doar um par de elétrons. Muitas vezes se empregam os termos aceptor e doador para indicar o ácido e a base. Como conseqüência da reação do ácido com a base se forma uma ligação coordenada e um composto de coordenação:

A	+	**:B**	→	**A :B**
(ácido – aceptor)		(base – doador)		(composto de coordenação)

Segundo a teoria de ácidos e bases de Lewis, a maioria dos íons metálicos comporta-se como ácidos. Compostos tais como BF_3, $AlCl_3$, SO_3 e SiF_4, entres outros que podem aceitar pares de elétrons, são também ácidos de Lewis. Já os grupos ligantes que doam pares de elétrons aos metais são classificados como base de Lewis.

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA (TLV)

A teoria da ligação de valência teve como base as idéias sobre emparelhamento de elétrons propostas principalmente por Lewis e Langmuir. Esta teoria dá um tratamento mecânico quântico à questão das ligações químicas, e foi desenvolvida a partir de 1927 por vários cientistas, entre os quais Linus Pauling foi o que mais se destacou.

A teoria de ligação de valência foi proposta originalmente para explicar a formação e algumas propriedades de moléculas simples tais como o H_2, BeH_2, BF_3, NH_3, CH_4, PF_5, etc.. Porém, apesar de a TLV não ter sido desenvolvida especificamente a compostos de coordenação, ela alcançou grandes êxitos ao ser aplicada a tais compostos.

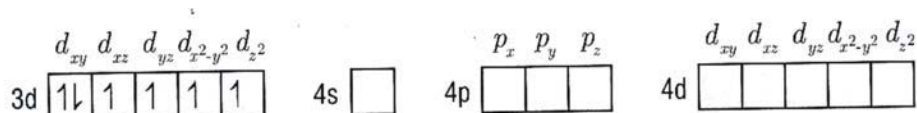
Inicialmente a TLV foi aplicada a formação das ligações nos íons complexos no sentido de explicar a estereoquímica e as propriedades magnéticas dos mesmos.

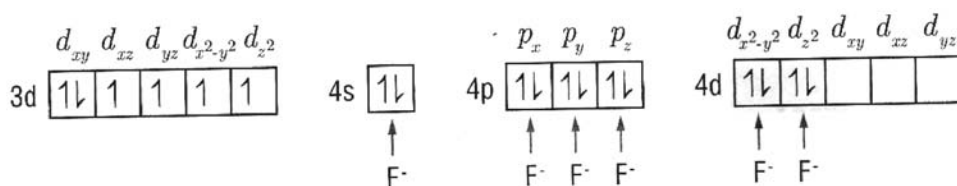
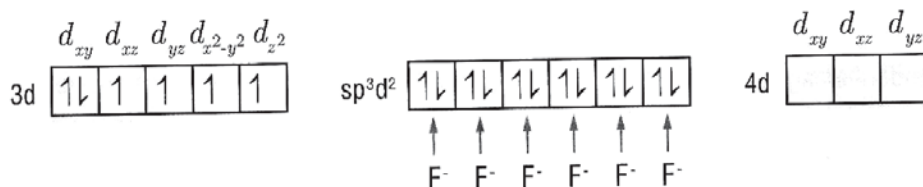
Nas discussões sobre essa teoria, admite-se que as ligações químicas são feitas mediantes interações entre os orbitais de valência das espécies formadoras das substâncias, e que esses orbitais são determinantes de muitas propriedades de tais substâncias. Também é postulado que a formação de um composto de coordenação ocorre mediante a reação de um ácido de Lewis com uma base de Lewis, formando ligações entre a espécie central e o ligante.

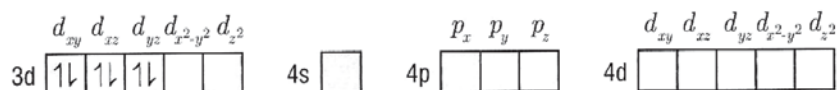
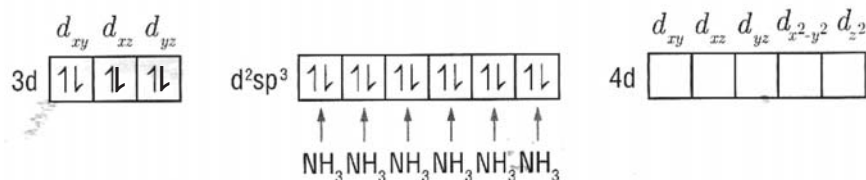
Neste caso, os orbitais de valência do átomo central são representados por quadrados, círculos, traços ou pelos símbolos desses orbitais.

Vamos começar discutindo a ligação nos compostos $[CoF_6]^{3-}$ e $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ utilizando a TLV. Em ambos os exemplos citados tem-se o íon Co^{3+} como espécie central. Este íon tem na camada de valência os orbitais 3d, 4s, 4p e 4d. A configuração eletrônica do estado não excitado pode ser representado por:

d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2} — p_x p_y p_z — d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}

3d [↑↓][↑][↑][↑][↑] 4s [ ] 4p [ ][ ][ ] 4d [ ][ ][ ][ ][ ]

Com esta configuração, o cobalto pode fazer ligações coordenadas usando os orbitais 4s, 4p e 4d.

Na formação do complexo hexafluorocobaltato(III), $[CoF_6]^{3-}$, que apresenta geometria octaédrica, existem seis ligações coordenadas. Estas coordenações podem ser feitas utilizando os orbitais 4s, 4p e dois dos orbitais 4d do cobalto que estão vazios, neste caso o íon Co^{3+} funciona como ácido de Lewis ao receber pares de elétrons do fluoreto (F^-) que funciona como base de Lewis. Como nos compostos de geometria octaedrica as ligações são feitas sobre os eixos x, y e z, pode-se dizer que os orbitais 4d envolvidos na coordenação devem ser $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} que ficam sobre os eixos cartezianos. A ligação metal-ligante neste composto pode ser representada como:

Dados experimentais mostram que o $[CoF_6]^{3-}$ é paramagnético, o que é um indicativo da existência de elétrons desemparelhados, e isto é compatível com o modelo acima esquematizado. Porém, outros dados experimentais indicam que as seis ligações metal-ligante (ou ácido-base) são iguais e isto não é compatível com este modelo, uma vez que orbitais diferentes (s, p e d) estão envolvidos nas coordenações, devendo, portanto, gerar ligações diferentes. Para superar este problema foi proposto que os orbitais 4s, 4p, $4d_{x^2-y^2}$ e $4d_{z^2}$ do cobalto, aceptores dos elétrons dos fluoretos, devem estar hibridizados em sp^3d^2 assumindo a seguinte organização:

Por outro lado, o complexo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ é diamagnético, o que indica que todos os seus elétrons estão emparelhados e, conseqüentemente, o modelo usado para explicar a formação do $[CoF_6]^{3-}$ não serve para explicar a formação do complexo hexamincobalto(III).

Para explicar o diamagnetismo deste complexo, considerou-se que no ato da ligação das moléculas de amônia ao cobalto, os elétrons dos orbitais 3d do Co^{3+} se emparelham, estabelecendo a seguinte configuração:

Com isso os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2}$ do cobalto ficam disponíveis para ligações, tendo energias menores do que as dos orbitais $4d_{x^2-y^2}$ e $4d_{z^2}$ também disponíveis. Portanto as ligações do cobalto com as seis moléculas de amônia se fazem através dos orbitais híbridos d^2sp^3, conforme está ilustrado a seguir:

O comportamento diferente do NH_3 em relação ao F^-, deve-se ao fato do NH_3 ser uma base mais forte do que o fluoreto, promovendo o emparelhamento dos elétrons 3d do cobalto durante a formação do complexo. Esta diferença de comportamento não é um caso particular dos compostos de cobalto (III) com fluoreto ou amônia. Isto acontece com muitos compostos de coordenação de elementos de transição com diversos ligantes. Nestes casos, os que ao formarem mantêm seus elétrons desemparelhados são chamados de compostos de spin alto e os que emparelham seus elétrons no ato da coordenação são chamados de compostos de spin baixo.

Fato semelhante acontece, com muita freqüência, quando se tem a formação de compostos de coordenação de espécies metálicas com ligantes fortes. Isto pode ser observado até mesmo com o elemento metálico em baixos estados de oxidação, na forma atômica ou, com carga negativa, como por exemplo, o hexacarbonilcromo(0), $[Cr(CO)_6]$.

Neste composto (com o elemento central no estado oxidação zero), a configuração eletrônica no nível de valência do cromo é $4s^1$, $3d^5$. Desta forma seis ligações seriam possíveis, mas seriam diferentes entre si, pois envolveriam os orbitais 4p e 4d e o composto seria paramagnético. Porém, experimentalmente se verifica que as seis ligações são iguais e o composto é diamagnético. Mais uma vez, isto pode ser explicado admitindo-se que ocorra hibridização dos orbitais de valência, originando seis orbitais do tipo d^2sp^3, que receberão os seis pares de elétrons dos grupos ligantes.

Estes exemplos apresentados demonstram a consistência da TLV para propor explicações sobre as ligações e algumas propriedades dos compostos de coordenação. Esta teoria oferece subsídios, por exemplo, para explicar por que nos compostos de coordenação, os ligantes ficam dirigidos para posições fixas no espaço, conforme definido por Werner em seu terceiro postulado, possibilitando, desse modo que fosse explicado os diferentes tipos de estruturas.

TEORIA DO CAMPO CRISTALINO (TCC)

A teoria de ligação de valência e a teoria do campo cristalino são bastante diferentes. A primeira supõe que a ligação coordenada é covalente e a segunda descarta completamente a união covalente e supõe que a união entre o metal e o grupo ligante é totalmente iônica.

A Teoria do Campo cristalino foi lançada por Hans Bethe em 1929 e modificada por Van Vleck em 1935, tendo como objetivos iniciais o estudo de algumas propriedades de íons metálicos de cristais iônicos, que contêm elétrons **d** no nível de valência.

Embora esta teoria tenha sido proposta quase que simultaneamente, porém um pouco anteriormente TLV, passaram-se quase vinte anos para que TCC fosse reconhecida e aplicada pelos químicos. Somente em 1951 foi que vários químicos começaram a utilizar independentemente a TCC para interpretar os espectros dos complexos dos metais de transição. Como os resultados foram muito satisfatórios se difundiu mais amplamente o uso da TCC.

Para compreender a teoria do campo cristalino é preciso ter uma imagem clara a orientação espacial dos orbitais d (Figura 3), por que é a interação dos orbitais d do metal com os grupos ligantes que o rodeiam que produzem os efeitos do campo cristalino.

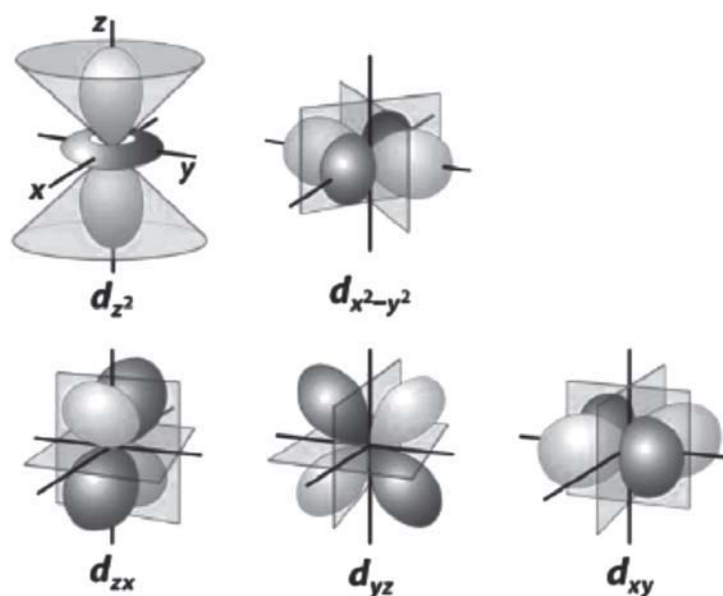



Figura 3. Funções de onda tetralobados dos orbitais d. (*F*onte*:* Shriver, 2003).

A mecânica quântica prevê a existência de cinco orbitais **d**, cujos contornos estão representados graficamente na Figura 3 que são os quatro primeiros acima representados (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} e $d_{x^2-y^2}$) e o quinto é o orbital

d_{z^2}, constituído pela combinação das funções de onda que definem os orbitais $d_{x^2-z^2}$ e $d_{y^2-z^2}$. Como os dois têm componentes sobre o eixo z, o orbital d_{z^2} tem alta densidade eletrônica sobre este eixo e menor no anel localizado sobre o plano xy.

Em átomos ou em íons isolados, os cinco orbitais **d** são degenerados, isto é, apresentam a mesma energia. Porém, quando esses átomos ou íons estão combinados com espécies químicas ligantes (que podem ser outros átomos, íons ou moléculas), as energias dos orbitais d tornam-se diferentes.

Nos compostos formados nessas combinações, os ligantes formam o campo cristalino, que é o fator determinante das diferenciações de energia (ou quebra da degenerescência) dos orbitais d. Os mecanismos imaginados para se explicar as interações entre estes campos e os Esta teoria tem como pressuposto básico, admitir que a interação metal-ligante é, exclusivamente, de natureza eletrostática. Nela, as espécies ligantes (ou os pares eletrônicos ligantes) são entendidas como cargas pontuais negativas – sejam elas procedentes de íons (quase sempre ânions), moléculas ou radicais – que interagem com elétrons **d** do elemento central. Estas cargas, atuando de forma pontual sobre os orbitais **d**, promovem o desdobramento destes em novos grupos de orbitais, cujas energias são diferentes.

Pode-se dizer que os orbitais **d** perdem a degenerescência - existente quando os mesmos não estão sob a influência de forças externas (exercidas por espécies atômicas, iônicas, moleculares ou campos de força interagindo com eles) ou internas (assimetria na distribuição eletrônica) - gerando novos orbitais de energias diferentes.

Se os ligantes formassem um campo cristalino esférico em torno da espécie central, as energias de todos os orbitais aumentariam igualmente, o que pode-se deduzir analisando a Figura 4b. Porém, como os ligantes ocupam apenas algumas posições em torno do átomo central, os orbitais que ficarem mais próximos dos ligantes são mais afetados do que os que ficam mais afastados. Consequentemente, os elétrons da espécie central que ocupem o orbital $d_{x^2-y^2}$ cujos lobos ficam sobre os eixos x e y, são mais energéticos do que os elétrons que ficam no orbital d_{xy}, cujos lobos se localizam entre os eixos x e y. A Figura 4c ilustra o resultado desta interação diferenciada.

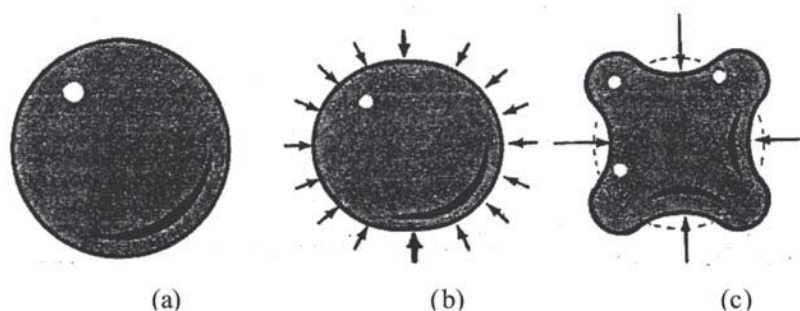



Figura 4. Efeitos do campo cristalino sobre os orbitais do átomo central: (a) átomo livre, (b) átomo central sob campo esférico (c) átomo central sob campo pontual. (*Fonte:* Basolo, 1978).

Para explicar como os efeitos de campo cristalino afetam os orbitais do átomo central, serão tomados como exemplo, inicialmente, espécies químicas do tipo $[ML_6]^q$.

Podemos visualizar a influência dos seis ligantes sobre os orbitais d, colocando-os sobre os eixos de coordenadas, inicialmente a uma distância infinita da origem, e movendo-se até alcançar a distância internuclear metal-ligante, observada experimentalmente, como mostrado na Figura 5.

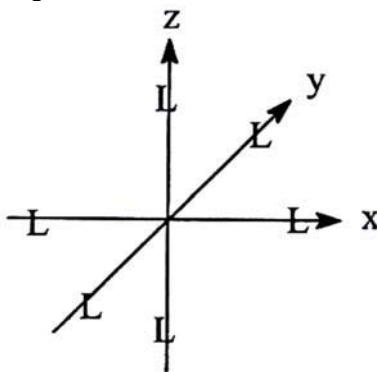



Figura 5. Orientação dos ligantes com respeito aos eixos de coordenadas localizadas sobre o átomo central utilizados na TCC.

Lembrando que os ligantes são espécies predominantemente aniônicas ou moléculas polares cujo extremo negativo (o par de elétrons) está orientado para a espécie central (frequentemente um íon metálico), é fácil notar que a espécie central se encontra submetida a influência do campo elétrico criado pelas seis cargas negativas. Se o campo elétrico criado pelos seis ligantes fosse um campo esférico, então a energia dos cinco orbitais d aumentaria de igual maneira, isto é, se necessitaria de uma energia maior para manter um elétron em um determinado orbital em presença o campo elétrico criado pelas cargas negativas dos ligantes, que em ausência do campo.

Em um complexo ou um aduto de geometria octaédrica, os ligantes interagem mais fortemente com os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} que têm maior densidade sobre os eixos coordenados, e menos intensamente com os orbitais d_{xy}, d_{xz}, e d_{yz} que ficam entre estes eixos. Isso provoca a separação dos orbitais **d** em dois grupos, que são simbolizados por $\mathbf{t_{2g}}$ **e** $\mathbf{e_g}$. Os orbitais e_g são duplamente degenerados (ou seja, são um conjunto de dois orbitais de mesma energia) e os orbitais t_{2g} são triplamente degenerados (três orbitais de mesma energia) como pode ser visualizado na Figura 6. Este modelo simples leva a um diagrama de níveis de energia onde os orbitais t_{2g} encontram-se abaixo dos orbitais e_g e a separação dos orbitais é chamada de parâmetro de desdobramento do campo cristalino, **10 Dq** (Figura 6). As variações de energia provocadas por essas interações estão representadas na Figura 6, usando-se uma espécie de configuração d^{10} como referência.

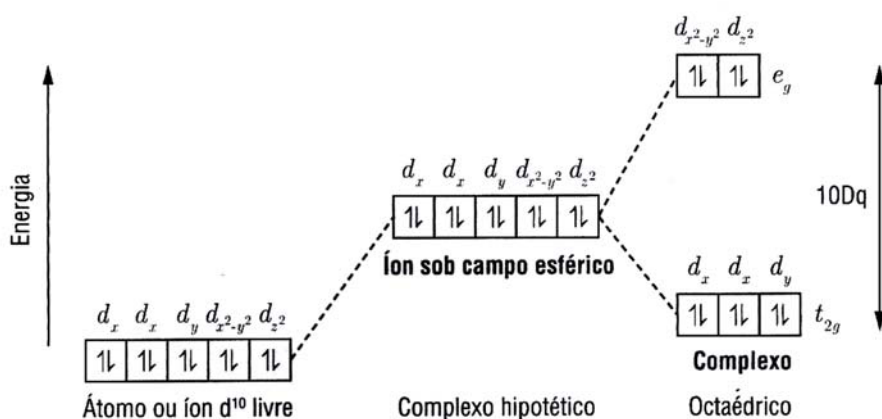



Figura 6. Variação de energias dos orbitais d em um campo octaédrico.

Nas espécies octaédricas, quando ocorre a coordenação, o centro de gravidade dos orbitais permanece constante. Porém, dois orbitais d (os de simetria e_g) interagem mais fortemente com os ligantes do que os outros três (de simetria t_{2g}). Vale ressaltar que a diminuição de energia dos orbitais d, do campo esférico até gerar os orbitais t_{2g}, é igual ao aumento de energia de d, do campo esférico até formar os orbitais e_g. Assim, cada elétron em orbital t_{2g} tem energia 4 Dq menor do que a energia que teria se o campo fosse esférico. De forma semelhante, cada elétron em orbital e_g, tem energia 6 Dq maior do que teria em campo esférico.

O valor de 10 Dq depende da força de interação metal-ligante e esta, por sua vez, depende da natureza das espécies coordenadas, conforme será visto em seções posteriores.

Em campos octaédrico e tetraédricos, os valores de 10 Dq também podem ser representados, respectivamente, pelos símbolos “$_o$ e “$_t$.

DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE 10 Dq

A simples observação nos leva a deduzir que a magnitude do desdobramento do campo cristalino, 10 Dq, deve ser em função da natureza do ligante, já que só casualmente dois ligantes diferentes podem gerar o mesmo campo eletrostático. Em conseqüência, os ligantes podem classificar-se em termos da força relativa dos correspondentes campos que geram. Isto será visto posteriormente como a série espectroquímica.

Determinações dos valores de 10 Dq podem ser feitas usando-se a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível, uma vez que as diferenças de energia entre orbitais t_{2g} e e_g, geralmente correspondem a energias dos fótons nesta faixa do espectro eletromagnético.

Para ilustrar como essas determinações são feitas, será usado, como exemplo, o espectro do titânio(III) em solução aquosa, pelo fato deste,

sendo um sistema d[1], produzir espectros de ultravioleta e visível (UV-Vis) bastante simples, estando entre os de mais fácil interpretação.

Em meio aquoso, pode-se admitir que o íon Ti^{3+} fica coordenado as moléculas de água, formando o íon complexo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Neste complexo, o único elétron d do titânio deve ocupar um dos orbitais t_{2g}. Este elétron, quando excitado por uma radiação ou por outra forma de energia conveniente, passa para o orbital e_g, e esta transição pode ser detectada por um espectrofotômetro de ultravioleta e visível, aparecendo, no espectro, na forma de um pico ou banda de absorção, conforme é mostrado na Figura 7.

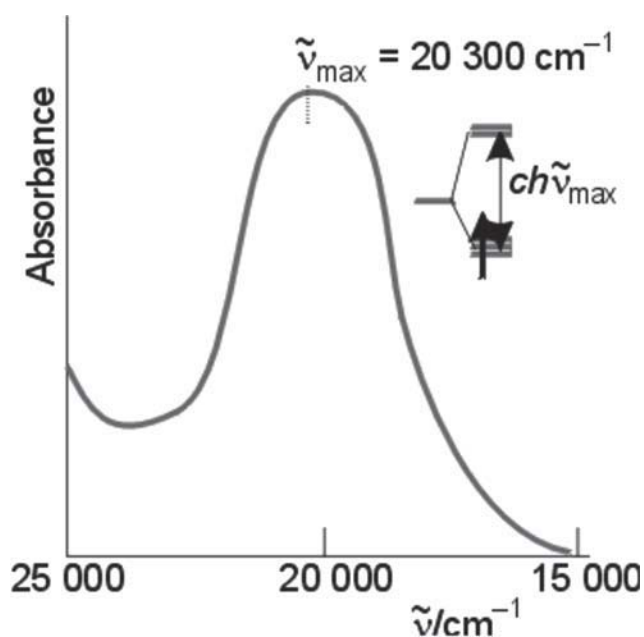
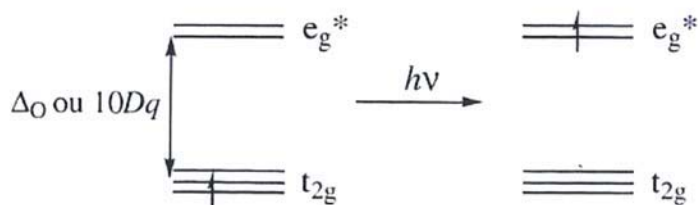
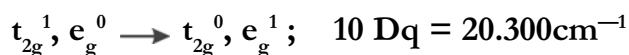



Figura 7. Espectro de absorção no UV-VIS do $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ *(Fonte:* Shriver, 2003).

Nesse espectro, o pico de absorção ocorre em 20.300 cm^{-1}, o qual corresponde a transição do elétron do orbital t_{2g} para o orbital e_g:

$$t_{2g}^{1}, e_g^{0} \longrightarrow t_{2g}^{0}, e_g^{1}; \quad 10\,Dq = 20.300 cm^{-1}$$

Esta energia transição é convertida em joules através da equação:

E = 10 Dq = E = hcn'

onde h é a constante de Plank, c é a velocidade da luz e n' é o número de onda do fóton capaz de promover a transição. Conseqüentemente, o valor de 10 Dq para o íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ é igual a:

10 Dq = $(6{,}63.10^{-34}$ J.s) x $(3.10^{8}$ m.s^{-1}) x $(2{,}03.10^{6}$ m^{-1})
Logo,
10 Dq = $4{,}04.10^{-19}$ J

O valor de 10 Dq varia de acordo com a configuração eletrônica do átomo central, com a natureza do ligante e com a geometria do composto formado.

ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DE CAMPO CRISTALINO – ECCC

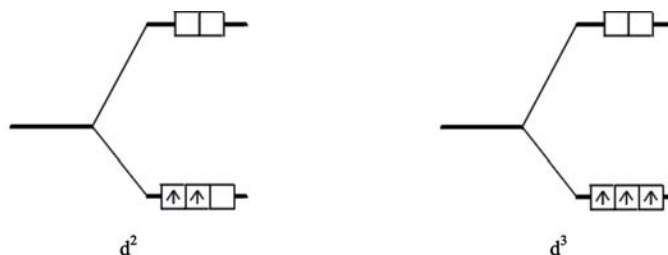
A energia de estabilização do campo cristalino corresponde a energia liberada durante a formação de uma espécie coordenada devido aos efeitos do campo cristalino sobre os orbitais d do elemento central, sendo este um dos fatores que contribuem para a estabilidade dos compostos de coordenação.

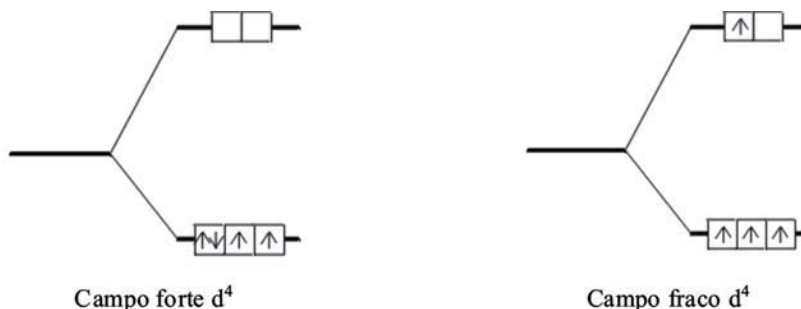
A energia de estabilização de campo cristalino é definida por uma parcela expressa em termos de valores de Dq, relacionada com a distribuição eletrônica em $\mathbf{e_g}$ e $\mathbf{t_{2g}}$, e outra definida pela repulsão entre os elétrons quando se emparelham dentro de um mesmo orbital.

a) Contribuição da distribuição eletrônica em t_{2g} e e_g:

Para deduzir a configuração eletrônica no estado fundamental de complexos do metal d, usamos o diagrama de níveis de energia dos orbitais d mostrados na Figura 6 como uma base para aplicar o princípio do preenchimento. Nos compostos de coordenação, a distribuição dos elétrons d também se faz de acordo com a regra da Hund e como sempre, procuramos a configuração de energia mais baixa sujeita ao princípio de exclusão de Pauli (um máximo de dois elétrons em um orbital) e (se mais do que um orbital de mesma energia estiver disponível) a exigência de que os elétrons primeiro ocupam orbitais separados e assim o fazem com spins paralelos.

Assim, espécies d^1, d^2 e d^3, quando formam compostos octaédricos, apresentam configurações $t_{2g}^{\ 1}$, $t_{2g}^{\ 2}$ e $t_{2g}^{\ 3}$, respectivamente. Portanto, esses compostos são estabilizados pela entrada de elétrons nos orbitais de me-

nor energia (t_{2g}). Essa energia é denominada Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC).

Por exemplo, os íons V^{3+} e V^{2+} têm configurações eletrônicas de valência $3d^2$ e $3d^3$, respectivamente. Os elétrons 3d ocupam os orbitais t_{2g} mais baixos como pode ser visualizado abaixo, respectivamente:

Para espécies acima de d^3, a entrada de mais 1 elétron em t_{2g} pode fazer aparecer uma energia (repulsiva) de emparelhamento (P), o que ocorre quando dois elétrons ocupam um mesmo orbital. Esta possibilidade existe para sistemas de d^4 a d^7, que podem assumir duas configurações diferentes, dependendo dos valores de 10 Dq.

O quarto elétron do Cr^{2+} ($3d^4$) pode entrar em um dos orbitais t_{2g} e emparelhar com o elétron que já está lá como pode ser visualizado na Ilustração do lado direito abaixo:

Entretanto, se ele assim fizer, experimentará uma repulsão forte, chamada de energia de emparelhamento, que é representada por **P**. Alternativamente, o elétron pode ocupar um dos orbitais eg como mostrado na Ilustração esquerda acima. Embora a penalidade do emparelhamento seja evitada, a energia do orbital é maior pelo fator de 10 Dq.

No primeiro caso (t^4_{2g}), a EECC é 1,6 Δ_o , a energia de emparelhamento é P e a estabilização resultante é 1,6 Δ_o – P. No segundo caso ($t^3_{2g}e^1_g$), a EECC é 3 x 0,4 Δ_o – 0,6 Δ_o = 0,6Δ_o , e não há energia de emparelhamento a considerar. A configuração a ser adotada dependerá de quem, entre 1,6 Δ_o – P e 0,6 Δ_o é maior.

Se P < 10 Dq (o que ocorre quando o campo cristalino é forte), espécies com até seis elétrons d terão todos esses elétrons em t_{2g}. Se P > 10 Dq (verificado quando o campo cristalino é fraco), só ocorrerá o primeiro emparelhamento após cada orbital t_{2g} e e_g já está com um elétron. Para espécies d^7, essas condições de preenchimento também são observadas e podem existir duas configurações. Finalmente, as espécies d^8, d^9 e d^{10} só podem assumir um tipo de configuração, podendo ocorrer mudança quando ocorre distorção tetragonal das espécies hexacoordenadas.

Nos sistemas de d^4 a d^8, quando os elétrons permanecem desemparelhados (em campo fraco), diz que os compostos são de spin alto e quando os elétrons d são emparelhados (em campo forte) diz-se que os compostos são de spin baixo.

Os desdobramentos dos orbitais d em campos octaédricos fraco e forte estão ilustrados na Figura

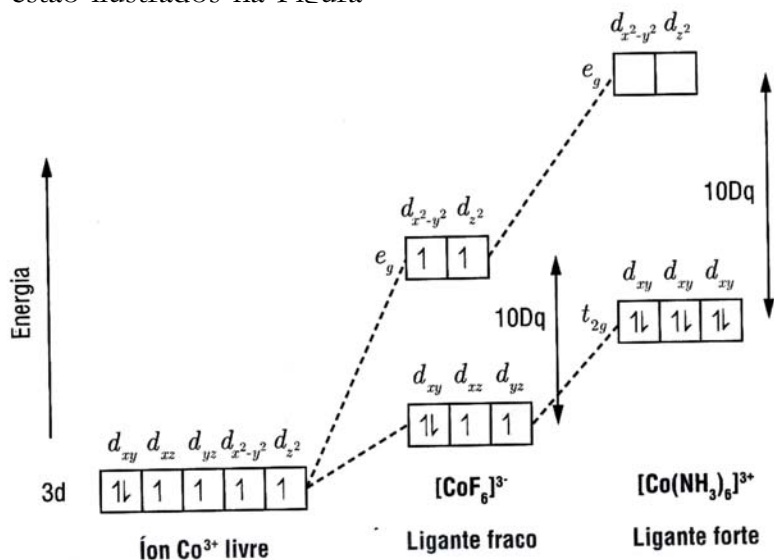



Figura 8. Desdobramento dos orbitais d em campo fraco e em campo forte.

Nestes diagramas, pode-se ver que o valor de 10 Dq em campo fraco é menor do que em campo forte e, com eles, aplicando-se a regra de Hund, obtém-se as configurações eletrônicas das espécies octaédricas.

Vale ressaltar, por fim, que o aumento da força do campo implica em aumento da estabilização para compostos de coordenação de espécies de d^1 a d^9, exceto para d^5 com spin alto.

b) Contribuição da energia de emparelhamento:

A energia de cada emparelhamento (P) é composta por dois termos e corresponde à energia necessária para promover o emparelhamento de dois elétrons num mesmo orbital. Um desses termos resulta das repulsões entre os elétrons que ocupam um mesmo orbital (P_{coul}). Esse efeito deve ser maior nos orbitais d dos níveis quânticos menos elevados do que nos

níveis inferiores ($P_{3d} > P_{4d} > P_{5d}$) em virtude do aumento do volume dos orbitais, a medida que o número quântico principal vai aumentando.

O segundo termo é devido ao trabalho de inverter o campo magnético (spin) do elétron quando este entra num orbital que já tenha um outro elétron (P_{ex}). A variação de energia emparelhamento é proporcional ao número de pares de elétrons que se formam a partir dos elétrons desemparelhados. Para ilustrar este efeito, a Tabela 1 apresenta alguns valores de energias de emparelhamento calculados de acordo métodos propostos por L. E. Orgel e J. S. Griffith.

Tabela 1. Alguns valores de energias de emparelhamento, em cm^{-1}.

Íon	Configuração	P_{coul}	P_{ex}	P [illegible]
Cr^{2+}	d^4	5.950	14.474	20.425
Mn^{2+}	d^5	7.610	16.215	23.825
Fe^{3+}	d^5	10.050	19.825	29.875
Fe^{2+}	d^6	7.460	11.690	19.150
Co^{3+}	d^6	9.450	14.175	23.625
Co^{2+}	d^7	8.400	12.400	20.800

Após essas considerações sobre a estabilização causada pelo desdobramento dos orbitais d (nDq) e sobre a energia de emparelhamento, pode-se determinar as energias de estabilização de campo cristalino, através da expressão:

EECC = número de elétrons em t_{2g} x (-4Dq) + número de elétrons em e_g x 6 Dq + número de emparelhamentos.

A Tabela 2 apresenta as energias de estabilização de campo cristalino para íons com configurações de d^0 a d^{10}, submetidos a campos octaédricos fracos e fortes, em parâmetros nDq + mP.

Espécies		Campo Fraco		Campo Forte	
		Configuração	EECC	Configuração	EECC
d^0	Sc^{3+}	$t_{2g}^0\ e_g^0$	0 Dq	$t_{2g}^0\ e_g^0$	0 Dq
d^1	Ti^{3+}	$t_{2g}^1\ e_g^0$	– 4 Dq	$t_{2g}^1\ e_g^0$	– 4 Dq
d^2	V^{3+}	$t_{2g}^2\ e_g^0$	– 8 Dq	$t_{2g}^2\ e_g^0$	– 8 Dq
d^3	Cr^{3+}	$t_{2g}^3\ e_g^0$	– 12 Dq	$t_{2g}^3\ e_g^0$	– 12 Dq
d^4	Mn^{3+}	$t_{2g}^3\ e_g^1$	– 6 Dq	$t_{2g}^4\ e_g^0$	– 16 Dq + P
d^5	Fe^{3+}	$t_{2g}^3\ e_g^2$	0 Dq	$t_{2g}^5\ e_g^0$	– 20 Dq + 2 P
d^6	Co^{3+}	$t_{2g}^4\ e_g^2$	– 4Dq	$t_{2g}^6\ e_g^0$	– 24 Dq + 2 P
d^7	Rh^{2+}	$t_{2g}^5\ e_g^2$	– 8 Dq	$t_{2g}^6\ e_g^1$	– 18 Dq + 1 P
d^8	Ni^{2+}	$t_{2g}^6\ e_g^2$	– 12 Dq	$t_{2g}^6\ e_g^2$	– 12 Dq
d^9	Cu^{2+}	$t_{2g}^6\ e_g^3$	– 6 Dq	$t_{2g}^6\ e_g^3$	– 6 Dq
d^{10}	Zn^{2+}	$t_{2g}^6\ e_g^4$	0 Dq	$t_{2g}^6\ e_g^4$	0 Dq

Tabela 2. Energia de estabilização do campo cristalino de sistemas octaédricos.

É importante ressaltar que, nos compostos de spin alto, a energia de emparelhamento não contribui para instabilizá-los, uma vez que, nos íons isolados, os emparelhamentos já existem. Esta influência existe, apenas, nos compostos de spin baixo em que os elementos centrais têm configurações d^4, d^5, d^6 e d^7, pois, nestes, o número de emparelhamentos aumenta durante a formação dos compostos. Mesmo assim esta influência é superada pela presença de mais elétrons nos orbitais t_{2g}, de baixas energias.

EFEITO DO CAMPO CRISTALINO EM COMPOSTOS TETRAÉDRICOS

Nos compostos tetraédricos, os quatros ligantes localizam-se, simetricamente em torno do átomo central, entre os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, interagindo mais fortemente com elétrons destes orbitais do que com elétrons dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}, como se pode entender analisando a Figura 9.

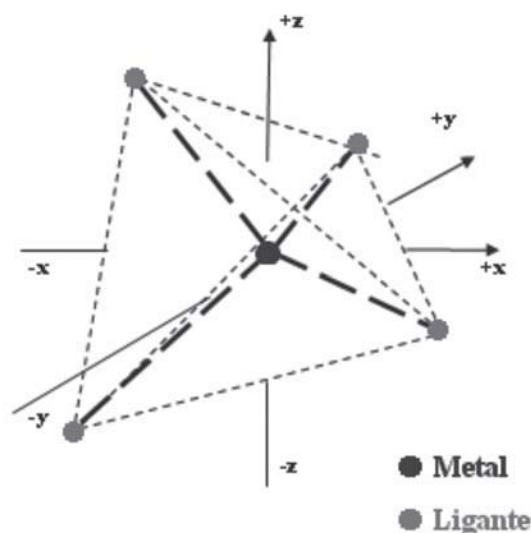



Figura 9. Composto de geometria tetraédrica.

Nesses compostos, a intensidade das interações entre os ligantes e elétrons dos orbitais d é inversa a aquela observada nos compostos octaédricos, onde ocorrem interações mais fortes com os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}. Como conseqüência, nos compostos tetraédricos, os orbitais d se desdobram de forma inversa à que ocorre em compostos octraédricos, conforme é ilustrado no diagrama apresentado na Figura 10.

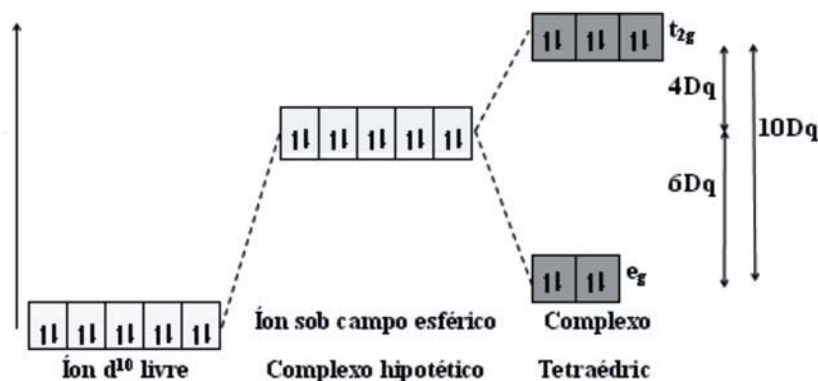



Figura 10. Variações de energia dos orbitais d em campo tetraédrico.

Deve-se observar, também, que, neste caso, existem apenas quatro ligantes interagindo mais diretamente com elétrons de três dos orbitais d (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}), diferentemente do que ocorre em sistemas octaédricos, onde seis ligantes interagem frontalmente com os elétrons de, apenas, dois orbitais d (os d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$). Conseqüentemente, os valores de 10 Dq em campos tetraédrico são sempre menores do que os observados em campos octaédricos.

Considerando-se as diferenças nas relações numéricas e nas orientações dos ligantes em relação aos elétrons d, conclui-se que os valores de10 Dq em compostos de simetria tetraédrica devem ser menores do que a metade dos valores observados em compostos octaédricos, com a relação entre os valores de 10Dq nas duas simetrias podendo ser expressa por:

$$10Dq_{(td)} < 4/9\ 10Dq_{(Oh)} \quad (\text{ou } \Delta_t < 4/9\, \Delta_o)$$

Freqüentemente, porém, para se calcular variações de energia entre os orbitais e_g e t_{2g}, causadas pelos ligantes sobre um dado metal, a partir de dados experimentais de uma das duas formas geométricas, se usa equação:

$$10\ Dq_{(td)} = 4/9\ 10\ Dq_{(Oh)} \quad \text{ou} \quad \Delta_t = 4/9\ \Delta_o$$

É importante registrar, ainda, que nos compostos tetraédricos, os valores de 10 Dq são sempre menores do que as energias de emparelhamentos (P). Como conseqüência, todos os compostos de coordenação formados com esta geometria, apresentam-se em estado de spin alto.

COMPOSTOS DE GEOMETRIA TETRAGONAL

A geometria tetragonal ocorre em espécies hexacoordenadas, onde duas das ligações metal-ligante são mais longas ou mais curtas do que as outras quatro. Essas distorções podem ser causadas pela natureza do

ligante, do átomo central ou pelo efeito combinado destes dois fatores, gerando geometrias distorcidas em relação a octaédrica, como as ilustradas na Figura 11.

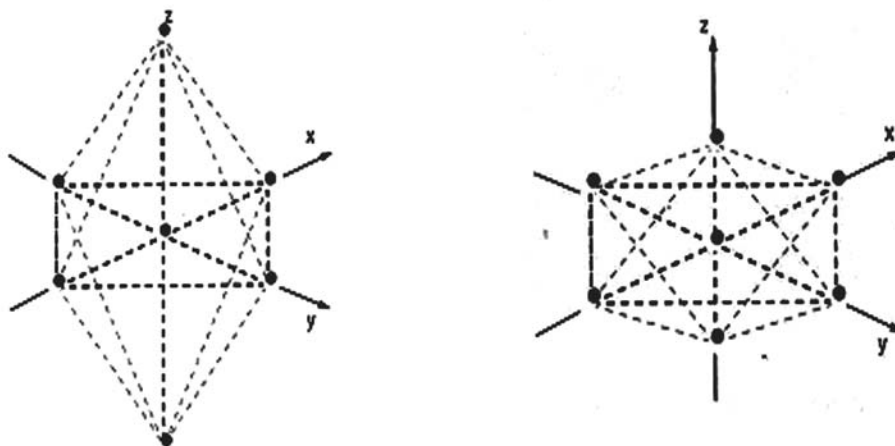



Figura 11. Variações de energia dos orbitais d em campo tetragonal.

Em complexo do tipo $[ML_4L'_2]^q$, onde M apresenta configuração d simétrica, e L é um ligante mais forte do que L', as ligações M-L são mais curtas do que as ligações M-L'. Se L é um ligante mais fraco do que L¢, ocorrerá o inverso.

Em complexos do tipo $[ML_6]^q$, a distorção tetragonal é causada por assimetria na configuração eletrônica d do átomo central. A princípio essa distorção não deveria ocorrer, pois o alongamento de algumas das ligações sempre implica em instabilização dessas ligações. Porém, em alguns casos, este alongamento faz aumentar a estabilidade do composto.

A explicação para este fato surgiu em 1937, a partir dos trabalhos de A. H. Jahn e E. Teller, daí porque a distorção tetragonal de complexos do tipo $[ML_6]^q$ é conhecida como efeito Jahn-Teller. O teorema de Jahn-Teller, foi proposto por estes pesquisadores.

Nos compostos de coordenação, esse efeito é causado pelas repulsões entre elétrons dos ligantes e elétrons dos orbitais d do átomo central, quando existe assimetria na distribuição eletrônica nesses orbitais.

Como se sabe, o comprimento de uma ligação química é definido pelas dimensões das espécies ligadas e pelo equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas envolvidas na ligação. Assim, quando um ligante se coordena a um átomo metálico, que pode conter elétrons d no seu nível de valência, o comprimento da ligação metal-ligante tenderá a ser tanto menor quanto menor for o número de elétrons nos orbitais d.

No caso dos compostos hexacoordenados, nos quais os ligantes se posicionam sobre os eixos cartesianos, onde também ficam os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, se houver assimetria na distribuição eletrônica entre estes dois orbitais os comprimentos das ligações serão diferentes. Como exemplos

podem ser citados os compostos hexacoordenados do cobre(II), $[CuL_6]^q$, que tem dois elétrons no orbital $d_{x^2-y^2}$, e um elétron em d_{z^2}.

O efeito Jahn-Teller, ao mesmo tempo em que provoca distorção na geometria do composto, se reflete num novo desdobramento dos orbitais d, gerando novos níveis de energia. Vale ressaltar que este efeito, mesmo que em menor intensidade, também pode ser provocado por assimetria na distribuição eletrônica nos orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, que não ficam dirigidos frontalmente aos ligantes, mas, ficam próximos, quando ocorre a coordenação.

Quando ocorre alongamento de duas ligações sobre o eixo z, por exemplo, simultaneamente ocorre estabilização dos orbitais que tenham a componente z, especialmente o d_{z^2}. Como o baricentro deve ser mantido, então os orbitais que não têm a componente z são instabilizados.

CONCLUSÃO

Nesta aula foi discutido sobre a primeira teoria que foi desenvolvida tendo como base o modelo atômico atualmente aceito pelos químicos. De acordo com esta teoria, conhecida como Teoria da ligação de valência (TLV) ou teoria da valência dirigida, os compostos de coordenação são formados pela sobreposição de orbitais vazios do átomo central (ácido de Lewis) e orbitais preenchidos dos ligantes (base de Lewis), gerando espécies químicas mais estáveis do que as duas espécies (o ácido e a base) separadas.

Essa teoria permitiu explicar, satisfatoriamente, as geometrias e as propriedades magnéticas dos compostos de coordenação, bem como interpretar, com limitações, os espectros eletrônicos e algumas outras propriedades desses compostos.

Umas das evidências das limitações da TLV é que ela não explica, por exemplo, se um composto do tipo $[ML_4]^q$ será tetraédrico ou quadrado-planar, ou se um complexo octaédrico é de spin alto ou baixo.

A Teoria do campo cristalino (TCC) trata da interação entre o íon metálico central e os ligantes como um problema puramente eletrostático, no qual os átomos dos ligantes se representam como cargas pontuais (ou dipolos pontuais).

Essa teoria permite se fazer uma abordagem bastante simples da formação dos compostos de coordenação, possibilitando fácil visualização dos efeitos das ligações metal-ligante sobre os orbitais d, trazendo ainda explicações satisfatórias sobre os espectros de ultravioleta e visível, as propriedades magnéticas, as cores e alguns aspectos estruturais e termodinâmicos dos compostos de coordenação.

RESUMO

Os assuntos centrais estudado nesta aula foram: a teorias de ligação de valência (TLV) e a teoria do campo cristalino (TCC). Na TLV admite-se que as interações metal-ligante resultam da sobreposição de orbitais vazios de um elemento central, funcionando como ácido de Lewis, com orbitais preenchidos dos ligantes (base de Lewis). Nas espécies químicas resultantes destas interações, os ligantes ficam dirigidos para posições nas quais os orbitais de valência do átomo central, que podem ser hibridizados durante a formação das ligações.

Também foi discutido que durante cerca de vinte anos, a partir da sua criação, quase todos os estudos sobre compostos de coordenação foram feitos utilizando-se a teoria da ligação de valência. Tal preferência decorreu da simplicidade dessa teoria e de seu alcance na discussão das estruturas e das propriedades magnéticas dos complexos. Porém, mesmo nesses casos, a TLV apresenta limitações. Ela não permite, por exemplo, predizer se um composto de tipo $[ML_4]^q$ será tetraédrico ou quadrado planar, ou se um dado complexo octaédrico é de spin alto ou de spin baixo.

As idéias centrais da teoria do campo cristalino (TCC) sugerem que as interações entre o íon metálico central e os ligantes são exclusivamente de caráter eletrostático, no qual os átomos dos ligantes são representados como cargas pontuais (ou dipolos pontuais).

Essa teoria permite se fazer uma abordagem bastante simples da formação dos compostos de coordenação, possibilitando fácil visualização dos efeitos das ligações metal-ligante sobre os orbitais **d**. Com essa visualização, facilmente se estabelece a distribuição eletrônica nos orbitais formados (a partir dos orbitais d) durante a coordenação e, como conseqüência, se pode explicar os espectros de ultravioleta e visível, as propriedades magnéticas, as cores e alguns aspectos estruturais e termodinâmicos dos compostos de coordenação.

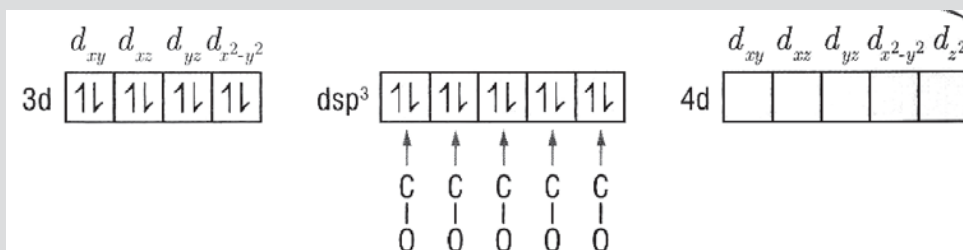
Foi visto também que os efeitos do campo cristalino podem provocar mudanças nas geometrias das espécies hexacoordenadas, gerando espécies tetragonais e gerando também compostos mais estáveis.

ATIVIDADES

1. Use a TLV para explicar o diamagnetismo do composto de coordenação $[Fe(CO)_5]$.

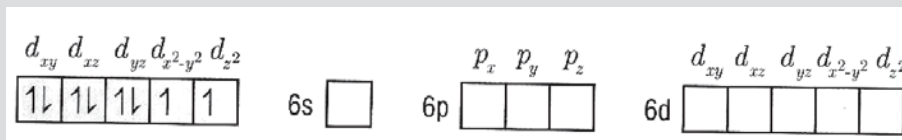
COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

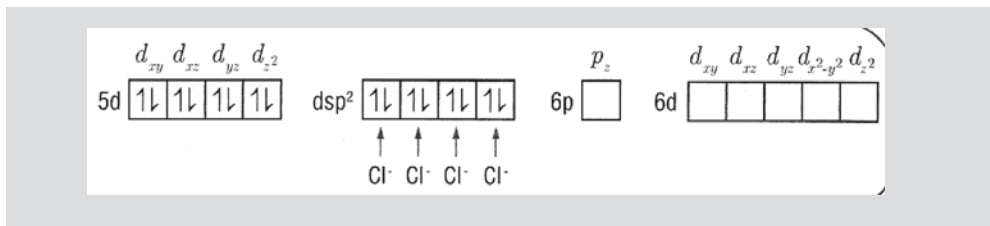
Neste composto de coordenação o ferro está no estado de oxidação zero, e tem configuração de valência igual a $3d^6\ 4s^2$. Com essa configuração eletrônica, o ferro poderia formar três ligações iguais, usando os orbitais 4p, e outras duas diferentes destas, usando os orbitais 4d vazios do seu nível de valência. Porém, não se poderia explicar o diamagnetismo.

Porém, supondo-se que ocorra rearranjo eletrônico nos orbitais de valência do ferro e hibridização dos orbitais $3d_{z^2}$, 4s e 4p, formando os híbridos dsp^3, tanto a natureza das ligações quanto o diamagnetismo do $[Fe(CO)_5]$ ficam bem explicados. A Figura abaixo ilustra esta explicação:

2. Use a TLV para explicar o que acontece com íons Pt(II) ao se ligar com os íons Cl^- pra formar o complexo $[PtCl_4]^{2-}$ sabendo que o complexo é diamagnético?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

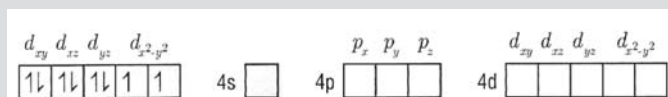
Para a formação do íon complexo $[PtCl_4]^{2-}$, que tem como elemento central o ion Pt^{2+}, cuja configuração eletrônica no nível de valência está apresentada no quadro abaixo, pode-se considerar o seguinte:

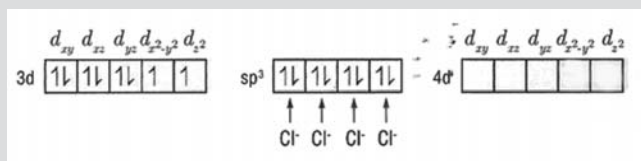
d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}
↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑   6s □   6p (p_x p_y p_z) □□□   6d (d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}) □□□□□

Na formação do mesmo deve ocorrer emparelhamento dos elétrons dos orbitais $5d_{x^2-y^2}$ e $5d_{z^2}$, ao mesmo tempo em que se formam os orbitais híbridos dsp^2 a partir dos orbitais $5d_{x^2-y^2}$, 6s, $6p_x$ e $6p_y$ os quais acomodam os pares de elétrons doados pelos ligantes:

5d (d_{xy} d_{xz} d_{yz} d_{z^2}): 1⇂ 1⇂ 1⇂ 1⇂ — dsp^2: 1⇂ 1⇂ 1⇂ 1⇂ (Cl^- Cl^- Cl^- Cl^-) — 6p (p_z): □ — 6d (d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}): □ □ □ □ □

3. Explique segundo a TLV a formação do complexo do $[NiCl_4]^{2-}$ que é tetraédrico e paramagnético.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

No estado fundamental o níquel (II) tem a configuração:

(d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$): 1⇂ 1⇂ 1⇂ 1 1 — 4s: □ — 4p (p_x p_y p_z): □ □ □ — 4d (d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$): □ □ □ □ □

Neste caso, considerando as propriedades físicas citadas, a TLV sugere a formação de orbitais híbridos do tipo sp^3, sem passar por um estado excitado semelhante aos anteriores. Ou seja:

3d (d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}): 1⇂ 1⇂ 1⇂ 1 1 — sp^3: 1⇂ 1⇂ 1⇂ 1⇂ (Cl^- Cl^- Cl^- Cl^-) — 4d (d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}): □ □ □ □ □

Uma explicação para ocorrer emparelhamento de elétrons no complexo de platina e não ocorrer no composto de níquel (platina e níquel são metais do mesmo grupo), pode ser dada em função do tamanho desses íons, seja em termos da acomodação dos quatro cloretos em torno dos íons metálicos ou dos elétrons nos orbitais atômicos dos metais.
Considerando-se que o volume iônico da platina é maior do que o do níquel, certamente que os cloretos ficando nos vértices de um quadrado em torno do íon Pt^{2+} exercem menos repulsão, uns sobre os outros do que ocorreria em torno do íon Ni^{2+}. Ao mesmo tempo, o emparelhamento de elétrons em orbitais 5d da platina, que são mais difusos, ocorre com menos repulsão do que se este emparelhamento se fizesse nos orbitais 3d do níquel.

4. A teoria do campo cristalino considera que os elétrons d do metal, ao sofrerem repulsão dos elétrons dos ligantes, são desestabilizados (isto é, têm suas energias aumentadas). Qual seria então a origem da estabilidade dos complexos em relação aos íons livres?

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Explique o que a teoria da ligação de valência acrescentou à teoria de Werner na explicação das geometrias dos compostos de coordenação.
2. O que estabelece a teoria da ligação de valência para explicar as ligações covalentes entre os átomos? Como esta teoria se aplica no estudo dos compostos de coordenação?
3. Discuta pelo menos três aspectos que distinguem a teoria da ligação de valência da teoria do campo cristalino.
4. O que ocorre com os orbitais d quando submetidos a um campo octaédrico? Porque isto acontece?
5. Usando a teoria do campo cristalino:
a) Mostre com desenhos como os orbitais d se desdobram quando submetidos a campos cristalinos octaédricos, tetraédricos e quadrado planares.
b) Explique porque estes desdobramentos ocorrem.
6. Explique porque, em compostos octaédricos, a energia de emparelhamento só afeta a energia de estabilização de campo cristalino de compostos de baixo spin no qual o elemento central tenha configurações d^4, d^5, d^6 e d^7.
7. Calcule a EECC do $K_2[CrF_6]$ sabendo que este composto apresenta o seu pico de absorção mais importante em $22.000 cm^{-1}$.
8. Cite quatro fatores que afetam o valor de 10Dq e explique porque essas influências acontecem.
9. Para complexos tetraédricos de configurações $3d^0$ a $3d^{10}$ faça uma tabela contendo número de elétrons t_{2g} e elétrons e_g e elétrons desemparelhados, e a energia de estabilização do campo ligante. Por que neste caso não precisamos levar em conta a configuração de campo forte?
10. Represente as configurações eletrônicas dos seguintes complexos com base na TLV e TCC:
a) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (spin alto)
b) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$(spin alto).

PRÓXIMA AULA

Teorias de ligação aplicada a compostos de coordenação (parte II)

REFERÊNCIAS

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.
FARIAS, R. F.; OLIVEIRA, et al. **Química de Coordenação**: Fundamentos e Atualidades. Campinas: Editora Átomo, 2005.
BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.
COSTA, W. E. **Aspectos básicos sobre compostos de coordenação e funções de onda angulares**. São Luis: editora da UFMA, 2004.
COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
HUHEEY, J. E. Inorganic Chemistry: **Principles of Structure and Reactivity**, 1976.